

①  
BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Int. Cl.:

C 09 b, 11/10

Deutsche Kl.:

22 a, 11/10

⑩  
⑪  
⑫  
⑬  
⑭  
**Offenlegungsschrift 1919 724**

Aktenzeichen: P 19 19 724.1

Anmeldetag: 18. April 1969

Offenlegungstag: 5. November 1970

Ausstellungspriorität: —

⑮  
⑯  
⑰  
⑱  
Unionspriorität

Datum: —

Land: —

Aktenzeichen: —

②④  
Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung hochreiner Monosulfonsäuren  
von Triphenylmethanfarbstoffen

②⑤  
Zusatz zu: —

②⑥  
Ausscheidung aus: —

②⑦  
Anmelder: Farbwerke Hoechst AG, vorm. Meister Lucius & Brüning,  
6230 Frankfurt

Vertreter: —

②⑧  
Als Erfinder benannt: Papenfuhs, Dr. Theodor, 6231 Niederhofheim;  
Spietschka, Dr. Ernst, 6271 Oberauroff

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —  
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

FARBWERKE HOECHST AG. vormals Meister Lucius & Brüning

Aktenzeichen:

Fw 6061

Datum:

10. April 1969

Dr.B/Blt

Verfahren zur Herstellung hochreiner Monosulfosäuren  
von Triphenylmethanfarbstoffen

Die Monosulfonsäuren von Triphenylmethanfarbstoffen haben große technische Bedeutung für die Herstellung blauer und vor allem schwarzer Druckfarben, wofür sie sowohl als Pigmentpulver, als auch in Form verschiedenster Präparationen (z.B. Flushpasten) eingesetzt werden.

Ihre Herstellung geschieht durch Monosulfonierung der entsprechenden Farbbasen in Schwefelsäure bestimmter Konzentration und Temperatur. Die zur Sulfonierung einsetzbaren Farbbasen erhält man

I. durch Umsetzung von Rosanilinen mit primären aromatischen Aminen in Gegenwart saurer Katalysatoren, Vakuumdestillation der in der fertigen Schmelze enthaltenen flüchtigen Basen bei Temperaturen um 150°C und Zerkleinerung der erkalteten Restschmelze (Fierz-David, Künstl. organische Farbstoffe, 1926, Seite 262 und BIOS Final Report, 1433, 30, 31 und 36),

II. durch Überführung der nach I durch Behandeln der Farbstoffschmelze mit Salzsäure erhältlichen Farbbasenhydrochloride in die freien Farbbasen,

III. durch Überführung der nach den deutschen Patentschriften 1 098 652, 1 161 370 und 1 161 371 durch Umsetzung von 4,4',4''-Trichlortrityl-tetrachloraluminat mit Basen erhältlichen

009845/1755

Farbbasenhydrochloride bzw. -t trachloraluminate in die freien Farbbasen.

Die Freisetzung der Farbbasen aus ihren Salzen kann auf zwei Wegen geschehen:

- a) Behandlung der Salze mit Alkohol und Alkalilauge (Fierz-David, Künstl. organische Farbstoffe, 1926, Seite 264)
- b) Behandlung der Salze mit Alkali in Gegenwart organischer Basen, wobei die Farbbase in der organischen Phase gelöst wird, und Vakuumdestillation der Farbbasenlösung (BIOS Final Report, 1433, Seite 32).

Die direkte Sulfierung der nach II bzw. III hergestellten Farbbasenhydrochloride ist zwar literaturbekannt (Fierz-David, Künstl. organische Farbstoffe, 1926, Seite 263), doch eine technische Durchführung scheitert an dem bei der Reaktion entweichenden Chlorwasserstoff, durch den die Sulfonierungsschmelze stark aufgebläht wird und zum Schäumen kommt. Entsprechendes gilt sinngemäß auch für die Farbbasen-tetrachloraluminate.

Den oben geschilderten Verfahren haften eine Reihe von Mängeln an:

- 1) Bei allen Farbbasen-Synthesen entstehen Zwischen- und Nebenprodukte, die zum größten Teil im Endprodukt verbleiben und damit zu einer Farbstärkeverringeringung führen. Auch bei der Sulfonierung wird nur ein Teil der unerwünschten Produkte entfernt.

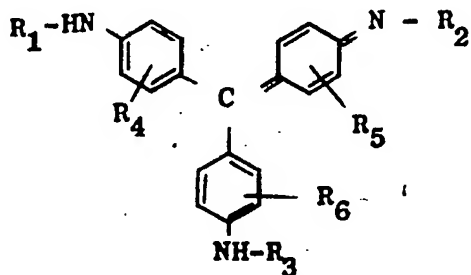
- 2) Bei der destillativen Entfernung der flüchtigen Bestandteile der Farbbasenlösung im Vakuum bei Temperaturen um  $150^{\circ}\text{C}$  (Verfahren I, II b und III b) tritt infolge der Temperaturinstabilität der Farbbasen eine teilweise Zersetzung unter Bildung farbloser oder wenig gefärbter Spaltprodukte ein, die auch nach erfolgter Sulfonierung größtenteils im Farbstoff verbleiben und dessen Farbstärke mindern.
- 3) Die Freisetzung der Farbbasen aus ihren Hydrochloriden bzw. Tetrachloroaluminaten mittels Alkohol und Alkalilauge (Verfahren II a und III a) ist technisch nur schwer durchführbar, da die freie Base in zäher, schmieriger Form anfällt und daher technisch schwer zu handhaben ist. Außerdem werden auch nach diesem Verfahren die bei der Synthese entstandenen Verunreinigungen nicht entfernt.
- 4) Alle Herstellungsverfahren der Farbbasen (mit Ausnahme von Verfahren I) bedingen eine zusätzliche Operation, da die Farbbasensalze wieder in die zur Sulfonierung geeigneten Farbbasen zurückverwandelt werden müssen.
- 5) Die auf Basis Rosanilin hergestellten Farbbasen (Verfahren I, II) werden hinsichtlich ihrer Wirtschaftlichkeit sehr stark durch ~~den~~ <sup>en</sup> Synthese belastet, die nur mit 27 - 35 % verläuft. Diese niedrigen Umsätze bedingen eine äußerst umständliche Reinigung der Produkte verbunden mit einem ungewöhnlich großen Kesselvolumen.
- 6) Die Sulfonierung aller nach obigen Verfahren herstellbaren Farbbasen kann bei größeren Ansätzen Schwierigkeiten bereiten. Beim Eintragen der Farbbase in Schwefelsäure tritt leicht Klumpenbildung ein. Da dies wegen den dabei resultierenden uneinheitlichen Sulfonierungsprodukten un-

dingt verhindert werden muß, ist eine sehr genaue Kontroll und die Durchführung der Sulfonierung in verhältnismäßig kleinen Ansätzen erforderlich.

- 7) Die Ausbeute an sulfoniertem Produkt ist, ausgehend von den nach obigen Verfahren erhältlichen Farbbasen, nicht befriedigend, da ein Teil der den Farbbasen anhaftenden Verunreinigungen in der Fällflüssigkeit gelöst bleibt.

Es ist verständlich, daß diejenigen Verunreinigungen, die bei der Sulfonierung nicht entfernt werden, für die Verwendung der sulfonierten Farbstoffe schwerwiegende Nachteile bedingen. Es seien nur genannt: schlechte Farbstärke, hohe Viskosität der Flushpasten und Druckfarben, schlechter Glanz der Schwarzschnönungen, Schwierigkeiten bei der Herstellung von Pulvermarken (zu große Härte) sowie schlechte Wasserabspaltung bei der Herstellung von Flush-Präparationen.

Es wurde nun gefunden, daß man hochreine Monosulfonsäuren von Triphenylmethanfarbstoffen der allgemeinen Formel



worin  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  Wasserstoffatome sind oder Phenylreste, die noch durch ein oder zwei Halogenatome, Alkyl-, Alkoxy-, Cyano-, Carbonsäureester und/oder Carbonamidgruppen substituiert sein können, bedeuten, mit der Maßgabe, daß

009845/1755

mindestens einer der Rest  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  eine Phenylgruppe oder substituierte Phenylgruppe ist, und  $R_4$ ,  $R_5$  und  $R_6$  Wasserstoffatome, Methyl- oder Äthylgruppen bedeuten, erhält, wenn man eine in üblicher Weise hergestellte Lösung der Farbbase der obigen Formel in einem primären aromatischen Amin der Benzolreihe

a) mit überschüssiger wäßriger Schwefelsäure behandelt, die erhaltene Suspension abfiltriert, den Filtrerrückstand nach dem Trocknen mit einem inerten, mit Wasser nicht-mischbaren, wenig polaren organischen Lösungsmittel behandelt oder den feuchten Filtrerrückstand unter gleichzeitigem azeotropen Abdestillieren des Wassers mit dem genannten organischen Lösungsmittel behandelt und das Farbbasensulfat isoliert oder

b) mit einem inerten, mit Wasser nicht-mischbaren, wenig polaren organischen Lösungsmittel verdünnt und anschließend mit der zur Überführung in Farbbasensulfat und Aminsulfat erforderlichen theoretischen Menge verdünnter Schwefelsäure behandelt, die erhaltene Suspension abfiltriert, den im wesentlichen aus Farbbasensulfat und Aminsulfat bestehenden Filtrerrückstand, gegebenenfalls nach dessen Trocknung zwecks Entfernen des anhaftenden organischen Lösungsmittels, mit Wasser behandelt, erforderlichenfalls bei gleichzeitigem azeotropen Abdestillieren des restlichen organischen Lösungsmittels, und das Farbbasensulfat isoliert und wenn man das so gereinigte Farbbasensulfat in an sich bekannter Weise durch Behandeln mit Schwefelsäure in die Monosulfonsäure überführt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man die Monosulfonsäuren der vorgenannten Triphenylmethanfarbstoffe in nahezu quantitativer Ausbeute. Neben einer vorzüglichen Reinheit weisen die so hergestellten Farbstoffe eine sehr hohe Farbstärke auf und zeigen auch nicht die oben geschilderten Nachteile der nach dem bekannten Verfahren hergestellten Farbstoffe.

009845/1755

Geeignete, bei den Reaktionsbedingungen inerte, nichtwasserlösliche, wenig polar organische Lösungsmittel sind in der Regel solche mit geringer Dielektrizitätskonstante, zweckmäßig solche mit einer Dielektrizitätskonstante zwischen etwa 2 und 10. In einzelnen Fällen sind auch organische Lösungsmittel mit einer erheblich größeren Dielektrizitätskonstante geeignet. An geeigneten Lösungsmitteln seien beispielsweise folgende genannt:

Mono-, Di- und Trichlorbenzole, Monobrombenzol,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chlor-naphthalin, Nitrobenzol, Toluol, Dimethylbenzole, chlorierte Aliphaten, wie Methylenchlorid, Äthylenchlorid oder Tetrachlormethan, sowie ketten- und ringförmige Aliphaten bzw. Gemische derselben, beispielsweise Petroläther, Cyclohexan oder Methylcyclopentan. Von diesen sind Monochlorbenzol, o-Dichlorbenzol, Brombenzol, Nitrobenzol, Methylenchlorid, Äthylenchlorid und Cyclohexan als besonders geeignet zu nennen. Auch Mischungen aus solchen organischen Lösungsmitteln können verwendet werden.

Der Begriff "Lösungsmittel" ist in diesem Zusammenhang so zu verstehen, daß die organischen Flüssigkeiten als Lösungsmittel gegenüber den freien Farbbasen wirken, in Bezug auf Wasser und Salze (Sulfate der Farbbasen, anorganische Salze) dagegen keine Lösungsmittelwirkung besitzen.

Nach Ausführungsform (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens verfährt man zweckmäßig so, daß man eine, vorzugsweise nach Verfahren I oder III b erhaltene, Lösung der freien Farbbase in primären aromatischen Aminen bei Temperaturen zwischen 0° und 100°C, vorzugsweise zwischen 20° und 60°C mit überschüssiger wäßriger Schwefelsäure zersetzt. Dabei werden neben den Farbbasensulfaten auch die Sulfate der primären aromatischen Amine gebildet, die jedoch im Gegensatz zu ersteren in der wäßrigen Schwefelsäure gelöst bleiben und dadurch vom gewünschten Farbbasensulfat abgetrennt werden können. Die zur

Lösung der freien Farbbase verwendeten primären aromatischen Amine sind z.B. Anilin, die Toluidine, Xylidine oder Chlor- bzw. Bromaniline, Alkoxyaniline, wie Anisidin oder Phenetidin, sowie Derivate von Anilincarbonsäuren, wie deren Alkylester oder Nitrile, vorzugsweise jedoch das der Farbbase entsprechende, bei ihrer Synthese im Überschuß angewandte primäre aromatische Amin. Das Verhältnis Farbbase zu Amin soll zweckmäßig zwischen etwa 3 : 1 und 1 : 10, vorzugsweise zwischen etwa 2 : 1 und 1 : 2 liegen.

Die zur Fällung des Farbbasensulfates verwendete Schwefelsäure soll zweckmäßig einen Schwefelsäuregehalt von etwa 10 - 70 % haben. Besonders vorteilhaft ist ein Prozentgehalt zwischen etwa 20 und 40 %. Sie wird im Überschuß angewandt, d.h. man setzt mehr Schwefelsäure ein, als zur Salzbildung der insgesamt vorhandenen Basen (Farbbasen sowie primäre aromatische Amine) notwendig ist. Zweckmäßigerweise verwendet man einen 10 - 400%igen, vorzugsweise einen 50 - 150%igen Überschuß.

Die auf diese Weise erhaltene Farbbasensulfat-Suspension wird dann filtriert. Der Filterkuchen stellt das gewünschte Farbbasensalz dar. Er wird nach dem Neutralwaschen der Lösungsmittelreinigung unterworfen.

Dazu kann man wie folgt verfahren:

Das Farbbasensulfat wird im Vakuum bei Temperaturen zwischen 50° und 120°, vorzugsweise bei etwa 80° - 90°C, getrocknet, mit der 3- bis 10-fachen Menge eines der oben genannten organischen Lösungsmittel bei Temperaturen von 0° - 150°C, vorzugsweise bei 50° - 130°C, ausgerührt, filtriert, mit dem organischen Lösungsmittel bis zum farblosen Ablauf gewaschen und im Vakuum bei 50° bis 120°C, vorzugsweise bei etwa 80° - 90°C, getrocknet, der als lösungsmittelfeuchter Filterkuchen direkt zur Sulfonierung eingesetzt.

009845/1755



Die Lösungsmittelreinigung kann man auch in der Weise durchführen, daß man das wasserfeucht Farbbasensulfat mit der 3- bis 10-fachen, vorzugsweise der 2- bis 5-fachen Menge eines der oben genannten organischen Lösungsmittel anrührt und das anhaftende Wasser bei Temperaturen zwischen etwa 20° und 85°C, vorzugsweise zwischen etwa 40° und 70°C, im Vakuum azeotrop abdestilliert. Nachfolgend wird (zweckmäßig ohne Vakuum) auf 100° - 150°C erhitzt, heiß filtriert und wie oben beschrieben, weitergearbeitet.

Nach Ausführungsform (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens verfährt man zweckmäßig in der Weise, daß man eine, vorzugsweise nach Verfahren I oder III b erhaltene Lösung der freien Farbbase in primären aromatischen Aminen mit der 3- bis 20-fachen, vorzugsweise 5- bis 10-fachen Menge eines oben näher definierten organischen Lösungsmittels verdünnt. Die so erhaltene Lösung wird bei Temperaturen von etwa 30° - 70°C, vorzugsweise bei etwa 50° - 65°C, mit der theoretischen Menge verdünnter Schwefelsäure, bezogen auf zu fällende Farbbase sowie primäres aromatisches Amin, versetzt und 30 Minuten bis höchstens 2 Stunden, von Vorteil 45 - 75 Minuten, bei obiger Temperatur nachgerührt. Während dieser Zeit fällt das Farbbasensulfat zusammen mit dem Sulfat des primären aromatischen Amins in grob kristalliner, gut filtrierbarer Form aus. Überraschenderweise wird das gesamte Wasser der Schwefelsäure vom Feststoff gebunden, so daß bei der nun erfolgenden Filtration ein rein organisches Filtrat erhalten wird, in dem alle Verunreinigungen des Ausgangsfarbstoffes gelöst sind. Aus diesem Grund können auch durch Wäsche des Filterkuchens mit einem der oben genannten organischen Lösungsmittel die Reste der anhaftenden Mutterlauge mit den darin gelösten Verunreinigungen verdrängt werden. Man erhält so als Filtrerrückstand ein Gemisch von Farbbasensulfat, Aminsulfat, Wasser und organischem Lösungsmittel.

009845/1755

BAD ORIGINAL

Die zur Fällung verwendete Schwefelsäure soll, um obige Gegebenheiten zu erreichen, einen Prozentgehalt zwischen etwa 20 und 40 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , vorzugsweise zwischen etwa 30 und 35 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  haben. Zur Entfernung der Sulfate der primären aromatischen Amine aus dem Farbbasensulfat suspendiert man den feuchten Filterkuchen in der 2-bis 10-fachen, vorzugsweise in der 3- bis 6-fachen Menge Wasser und destilliert bei Temperaturen von etwa  $40^\circ$  bis  $100^\circ$ , von Vorteil  $70^\circ$  bis  $100^\circ\text{C}$ , das dem Farbstoff anhaftende organische Lösungsmittel azeotrop ab. Dabei gehen die Aminsulfate in Lösung, während das Farbbasensulfat ungelöst bleibt. Nachfolgend wird letzteres durch Filtration isoliert, mit Wasser von etwa  $70^\circ$  -  $100^\circ\text{C}$  neutral gewaschen und bei Temperaturen von etwa  $50^\circ$  bis  $120^\circ\text{C}$ , vorzugsweise von etwa  $50^\circ$  bis  $90^\circ\text{C}$  im Vakuum getrocknet. Man kann ebenso auch den bei etwa  $30^\circ$  -  $100^\circ\text{C}$ , vorzugsweise bei etwa  $50^\circ$  -  $90^\circ\text{C}$  getrockneten Filterkuchen, bestehend aus Farbbasensulfat und Aminsulfat durch eine Behandlung mit Wasser unter den oben genannten Bedingungen vom Sulfat der primären aromatischen Amine befreien, wobei die Azeotropdestillation des Lösungsmittels unterbleibt.

Die Monosulfonierung der in der oben beschriebenen Weise erhaltenen Farbbasensulfate erfolgt in an sich bekannter Weise mit Schwefelsäure, welche zweckmäßig eine Konzentration zwischen etwa 85 und 100 % besitzt.

Beide Ausführungsformen eignen sich neben chargenweiser Arbeitsweise hervorragend zur kontinuierlichen Verfahrensdurchführung, da sowohl die Sulfatfällung der Farbbase in Ab- oder Anwesenheit wenig polarer organischer Lösungsmittel mit Hilfe von kontinuierlichen Mischaggregaten (z.B. Strahlmischer, Kreiselmischer, Wirbelmischer) vorteilhaft durchgeführt werden kann, eine definierte Verweilzeit sich mittels Reaktionsgefäß-Kaskade bei Nachreifung und Azeotropdestillation technisch zweckmäßig erwiesen hat und nicht zuletzt die guten Filtrationseigenschaften der verfahrensgemäß hergestellten Feststoffe den Einsatz kontinuierlicher Filteranlagen unproblematisch machen.

009845/1755

Auch die kontinuierliche Trocknung der Farbbasensulfate bietet technisch keinerlei Schwierigkeiten.

Nach dem vorliegenden Verfahren gelingt es, auf technisch einfache Weise in fortlaufendem Arbeitsgang Farbstoffe herzustellen, die frei von allen, durch die spezielle Herstellungsart bedingten Verunreinigungen sind. Diese Tatsache läßt sich an den in Schwefelsäurelösungen gemessenen Extinktionen (Farbstärken) der verfahrensgemäß hergestellten Farbstoffe gegenüber den nach bekannten Synthesen erhaltenen Farbstoffen besonders deutlich veranschaulichen. Dabei vergleicht man die freien Farbbasen, z.B. herstellbar aus den Salzen mittels Alkalilauge und Alkohol, um die Einflüsse verschiedener Farbstoffanionen zu eliminieren. Hierbei erhält man die folgenden Ergebnisse:

Verfahren I	:	83 %
IIa	:	87 %
IIb	:	71 %
IIIa	:	79 %
IIIb	:	67 %

Erfindungsgemäßes

Verfahren : 100 %

Neben dieser hohen Farbstärke ist auch die ausgezeichnete Ausbeute bei der Sulfonierung der Farbbasensulfate ein Kriterium für die Reinheit der verfahrensgemäß hergestellten Farbstoffe:

Verfahren I	:	87 %
IIa	:	89 %
IIb	:	84 %
IIIa	:	86 %
IIIb	:	83 %

Erfindungsgemäßes

Verfahren : 96 - 98 %

009845/1755

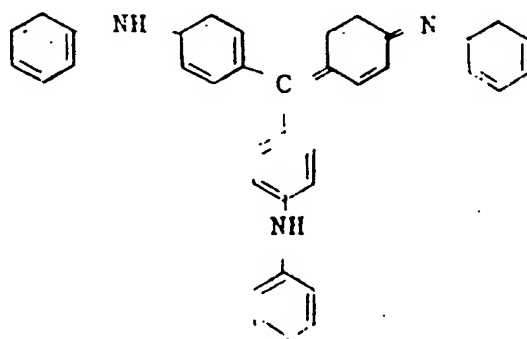
BAD ORIGINAL

Aufgrund dieser hohen Reinheit der erfindungsgemäß hergestellten Farbstoffe sind ihre coloristischen Eigenschaften (vor allem Flushverhalten, rheologische Eigenschaften, Glanz der Schwarzschnöpfung und Kornweichheit der Pulvermarken) denen der nach Verfahren I bis IIb hergestellten Farbstoffe weit überlegen.

Die in den nachstehenden Beispielen genannten Teile bedeuten Gewichtsteile:

### Beispiel 1

Eine Lösung von 100 Teilen Farbbase der Formel



in 100 Teilen Anilin wird auf 30° - 90°C erhitzt und dann in dünnem Strahl in 1000 Teile 20%ige Schwefelsäure von Zimmertemperatur unter kräftigem Rühren eingegossen. Man rührt 60 Minuten nach; trennt das ausgefallene Farbbasensulfat durch Filtration von der Mutterlauge, wäscht mit Wasser von 20° - 30°C neutral und trocknet das Farbstoffsulfat bei 80° - 90°C im Vakuum. Dann wird das trockene Farbstoffsalz in der 5-fachen Menge Ligroin (Siedebereich 90° - 150°C) suspendiert, 2 Stunden am Rückfluß (110°C) gerührt, bei dieser Temperatur abgesaugt, mit Ligroin bis zum farblosen Ablauf gewaschen und nachfolgend bei 50°C im Vakuum ge-

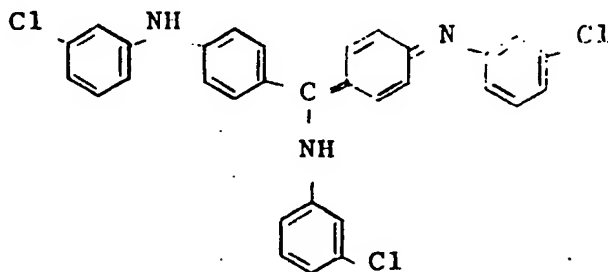
009845/1755

BAD ORIGINAL

trocknet. Man erhält 80 - 83 Teile gereinigtes Farbbasen-sulfat, das als freie Farbbase um 17 - 20 % farbstärker ist als die Ausgangsbasis und bei der Sulfonierung in der 5-fachen Menge 95%iger Schwefelsäure in 97 - 98%iger Ausbeute einen Farbstoff liefert, der in hervorragender Weise zur Herstellung von Flushpasten und Pulvermarken geeignet ist. Verwendet man anstelle von Ligroin, Toluol oder Cyclohexan und verfährt sonst wie oben angegeben, so erhält man einen gleichwertigen Farbstoff in vergleichbarer Reinheit.

### Beispiel 2

100 Teile eines Farbstoffes der Formel



werden als 40%ige Lösung in 3-Chloranilin auf 120°C erhitzt, dann unter Rühren zu 500 Teilen 50%iger Schwefelsäure von 50° gegeben, 15 Minuten bei 80 - 90°C nachgerührt, filtriert und mit Wasser von 80° - 90°C neutral gewaschen.

Man suspendiert den Filterkuchen in 1000 Teilen o-Dichlorbenzol und destilliert bei 300 - 400 Torr und einer Badtemperatur um 80°C das dem Farbstoffsulfat anhaftende Wasser azeotrop ab. Wenn nur noch reines o-Dichlorbenzol übergeht, rührt man 2 Stunden ohne Vakuum bei 120° - 130°C nach, filtriert heiß, wäscht mit o-Dichlorbenzol bis zum farblosen Ablauf und trocknet im Vakuum bei 100°C. Man erhält 79 - 81 Teile eines Farbstoffsalzes, das als freie Base um 20 % farbstärker als die Ausgangsbasis ist und sich nach Sulfonierung in 90%iger

009845/1755

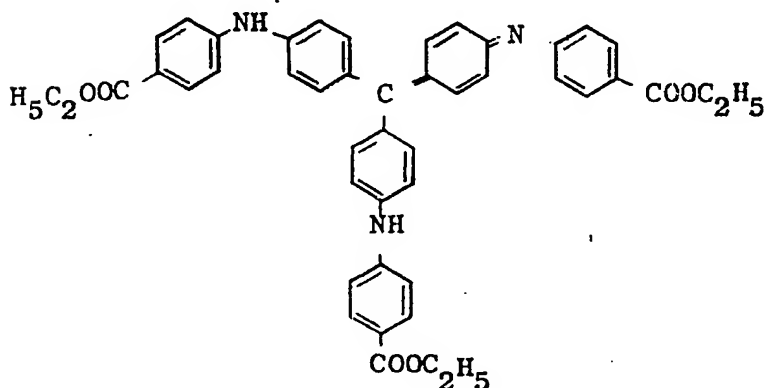
BAD ORIGINAL

$\text{H}_2\text{SO}_4$  ausgezeichnet zur Herstellung grünstichig blauer Farbstoffpräparationen für den Tief- und Offset-Druck eignet.

Verwendet man anstelle von o-Dichlorbenzol Brombenzol oder Äthylenchlorid, so erhält man einen ähnlich reinen Farbstoff.

### Beispiel 3

100 Teile einer Farbbase der Formel



gelöst in 500 Teilen  $100^\circ\text{C}$  heißem geschmolzenem 4-Aminobenzoessäureäthylester, werden in 2 Stunden in 2000 Teile 30%ige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von  $30^\circ\text{C}$  unter Rühren eingetropft. Das ausgefallene Blaubasensulfat wird abzentrifugiert, mit Wasser von  $50^\circ\text{C}$  neutral gewaschen und anschließend in 400 Teilen Nitrobenzol suspendiert. Man destilliert unter Rühren bei  $40^\circ - 60^\circ\text{C}$  und 80 - 150 Torr das dem Farbstoff anhaftende Wasser azeotrop ab, erhitzt nachfolgend ohne Vakuum noch 2 Stunden auf  $150^\circ\text{C}$ , drückt bei dieser Temperatur die Suspension auf eine Drucknutsche, wäscht mit  $150^\circ\text{C}$  warmem Nitrobenzol bis zum farblosen Ablauf und trocknet im Taumeltrockner bei  $80^\circ\text{C}$  und 20 - 30 Torr. Man erhält auf diese Weise 75 - 76 Teile des Sulfates obigen Farbstoffs, das als freie Farbbase um 24 - 25 % farbstärker ist als das Ausgangsprodukt und sich nach

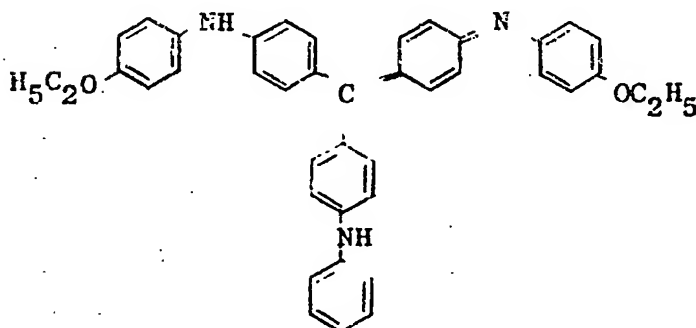
009845/1755

Sulfonierung in 92%iger Schwefelsäure hervorragend zur kommerziellen Weiterverwendung eignet.

Nimmt man anstelle von Nitrobenzol  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Chlor-naphthalin bzw. ein handelsübliches Gemisch der drei Xylole und verfährt sonst wie angegeben, so erhält man einen Farbstoff in vergleichbarer Ausbeute und Qualität.

#### Beispiel 4

100 Teile einer Farbbase der Formel



werden als 25%ige Lösung in Anilin von 20° langsam in 2000 Teile 30%ige  $H_2SO_4$  von 50° einlaufen lassen. Der gebildete Niederschlag des Farbbasensulfats wird durch Absaugen isoliert, auf der Nutsche mit 50° warmem Wasser neutral gewaschen und im Vakuum bei 70° - 80° getrocknet.

Der trockene Farbstoff wird in der 8-fachen Menge Tetrachlormethan suspendiert, 5 Stunden am Rückfluß gekocht, heiß über eine geschlossene Zentrifuge filtriert und mit siedendem Tetrachlormethan bis zum farblosen Ablauf gewaschen.

Der so erhaltene lösungsmittelfeuchte Filterkuchen kann direkt zur Sulfonierung eingesetzt werden, wobei das Lösungsmittel während der Reaktion im Vakuum abgezogen wird. Man

009845/1755

BAD ORIGINAL

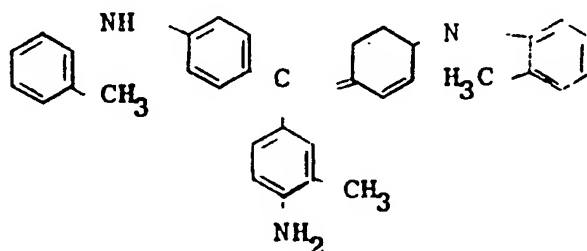
- 15 -

erhält 82 - 85 Teile d r Monosulfosäure obigen Farbstoffs, die sich ausgezeichnet zur Herstellung blau r Schönungsfarben für Druckereirüße sowie für Pulverpräparationen eignet.

Nimmt man anstelle von Tetrachlormethan Äthylenchlorid, Methylcyclohexan oder Benzol und arbeitet sonst wie oben angegeben, erhält man den Farbstoff in ebenbürtiger Reinheit und Farbstärke.

#### Beispiel 5

100 Teile einer Farbbase der Formel



als 50%ige Lösung in o-Toluidin einerseits und 1000 Teile 20%ige Schwefelsäure andererseits, beide von Temperaturen um 50°C, werden mittels 2 Dosierpumpen durch beheizte Leitungen im obigen Verhältnis (1 : 5) einem Kreiselmischer zugeführt, in dem sich durch völlige Verwirbelung der beiden Flüssigkeitsströme eine homogene Suspension des gefällten Sulfates obiger Farbbase bildet. Der kontinuierlich anfallende Suspensionsstrom läuft in den Aufgabetrog eines Saugzellendrehfilters, auf dem der enthaltene Feststoff in bekannter Weise filtriert, mit Wasser von 70° - 80°C gewaschen und nach dem Trockensaugen abgeworfen wird. Der neutrale Filterkuchen wird mit der - bezogen auf Trockenstoff - 5-fachen Menge

BAD ORIGINAL

009845/1755



Toluol ang rührt und das ihm anhaftende Wasser durch Azeotropdestillation, wie im Beispiel 2 näher beschrieben, entfernt. Dann drückt man die siedende Suspension auf eine Drucknutsche, wäscht mit Toluol von 80° - 100°C bis zum farblosen Ablauf und trocknet im Schaufeltrockner bei 110° - 120°C.

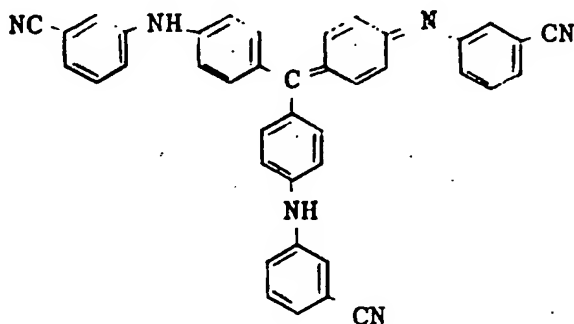
Die Qualität der aus dem so erhaltenen Farbbasensulfat durch Sulfierung in 96%iger Schwefelsäure herstellbaren Mono-sulfosäure ist ausgezeichnet. Der Farbstoff eignet sich besonders zur Herstellung violetter Schönungsfarben für Industriertüfe und zur Einstellung klarer violetter Tiefdruck- und Offsetdruckpräparationen.

Seine Ausbeute beträgt 79 - 81 Teile, bezogen auf 100 Teile eingesetzte-Blaubase. Seine Farbstärke liegt 20 % über der des Ausgangsproduktes.

Verwendet man anstelle von Toluol Chlorbenzol oder o-Xylol, so erhält man einen Farbstoff gleicher Qualität.

#### Beispiel 6

100 Teile einer Farbbase der Formel



BAD ORIGINAL

009845/1755

werden in 200 Teilen Anilin bei 80°C gelöst (Lösung I). 1200 Teile 40%ige  $H_2SO_4$  werden auf 50°C erwärmt (Lösung II). Die beiden Lösungen werden mittels Dosierpumpen über isolierte Leitungen im Verhältnis 1 : 4 einem handelsüblichen Strahlmischer zugeführt, aus dem eine homogene gefällte Suspension des Sulfates der obigen Farbbase kontinuierlich austritt. Diese läuft in die Vorlage einer Drehkolben-Dosierpumpe, die die Farbstoffanschlüßung drehzahlgesteuert auf ein kontinuierlich arbeitenden Trommel-Druckdrehfilter drückt, auf dem der Feststoff filtriert, mit Wasser von 70°C neutral gewaschen und mit 130°C heißem Dampf trockengeblasen wird.

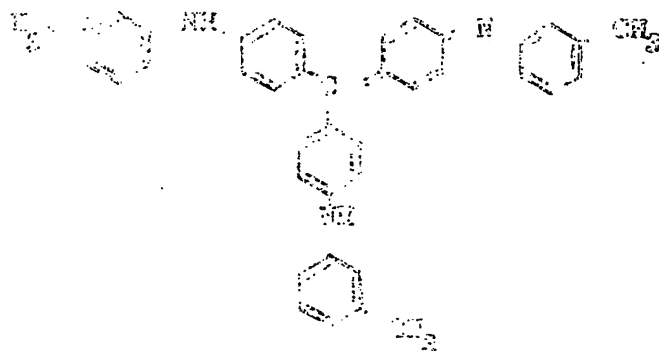
Der vom kontinuierlichen Filter abfallende Preßkuchen wird in einer zweiten Pumpenvorlage mit der - bezogen auf Feststoff - 5-fachen Menge Chlorbenzol kontinuierlich vermischt und die resultierende Lösungsmittelhaltige Suspension in eine Destillierkaskade so eindosiert, daß ihre Menge dem vom Drehfilter abfallenden Filterkuchen entspricht. Die Größe der Kaskade ist so bemessen, daß ihr Reaktionsvolumen einer Verweilzeit des Farbbasenprodukts von 4 - 6 Stunden entspricht. Während dieser Zeit wird das dem Filterkuchen anhaftende Wasser bei 25 - 250 Torr und Temperaturen von 70°C - 85°C azeotrop destilliert. Die nach obiger Verweilzeit aus der Kaskade austretende Suspension ist wasserfrei. Sie wird einer weiteren Vorlage einer Drehkolben-Dosierpumpe zugeführt, von wo sie, ebenfalls drehzahlgesteuert, auf ein zweites kontinuierliches Trommel-Druckdrehfilter gepumpt, auf dem mit Chlorbenzol von 80°C - 90°C bis zum farblosen Ablauf gewaschen und mit Stickstoff trockengeblasen wird.

Der vom Filtergerät kontinuierlich ausgetragene chlorbenzolfeuchte Preßkuchen wird als solcher in der im Beispiel 4 beschriebenen Weise in 83%iger Schwefelsäure sulfoniert. Man erhält 77 - 79 Teile der Monosulfosäure der obigen Farbbase,

die um 21 - 23 % farbstärker ist, als das Ausgangsprodukt und sich besonders gut zur Herstellung rotstichig-blauer Farbstoffpräparationen für den Papierdruck eignet. Verwendet man anstelle von Chlorbenzol o-Dichlorbenzol oder Äthylenchlorid, so erhält man ebenfalls einen in allen anwendungstechnisch wichtigen Eigenschaften gleichwertigen Farbstoff.

#### Beispiel 7

100 Teile einer Farbbase der Formel



gelöst in 80 Teilen 3-Toluidin, werden mit 400 Teilen Brombenzol versetzt und auf 50°C erwärmt. Dann gibt man innerhalb 3 Minuten 87 Teile 35%ige  $H_2SO_4$  zu, rührt so lange bei 70°C, bis eine auf Filterpapier getropfelte Probe, über konzentrierten Chlorwasserstoffs gehalten, im Auslauf nicht mehr blau wird (20 - 25 Minuten), saugt die entstandene Suspension rasch ab, wäscht mit Brombenzol von 50°C bis zum farblosen Ablauf und suspendiert nachfolgend den Filterkuchen, bestehend aus dem Sulfat obiger Farbbase, 3-Toluidiniumsulfat, Brombenzol und Wasser, in 800 Teilen Wasser. Man destilliert das dem Produkt anhaftende Lösungsmittel bei 800 Torr und Temperaturen um 70°C azeotrop ab. Dabei geht das Toluidiniumsulfat in Lösung, während das Farbstoffsulfat ungelöst bleibt und durch Absaugen isoliert wird. Man wäscht mit 70°C heißem Wasser neutral, trocknet

009845/1755

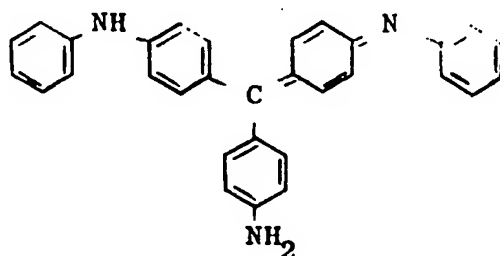
im Umluftschrank bei 110°C und erhält 81 - 84 Teile an gereinigten Farbbasensulfat, dessen Farbstärke als freie Base in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung gemessen um 18 - 20 % über der der eingesetzten Farbbase liegt.

Nach Sulfonierung in 89%iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhält man eine Monosulfosäure des Farbstoffs, die sich hervorragend zur Herstellung grünstichig-blauer Druckfarben, sowohl in gefluschter Form, als auch für Pulverpräparationen, eignet.

Verwendet man anstelle von Brombenzol Methylenchlorid oder Methylcyclopentan, erhält man den Farbstoff vergleichbarer Reinheit.

#### Beispiel 8

100 Teile einer Farbbase der Formel



werden mit 50 Teilen Anilin und 800 Teilen Äthylenchlorid gelöst. Man erhitzt auf 50°C und tropft in 20 Minuten 197,5 Teile 20%ige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu, rührt so lange bei 50°C nach, bis die in Beispiel 7 näher beschriebene Tüpfelprobe eine vollständige Fällung des Farbstoffsulfats anzeigt, drückt über eine Drucknutsche ab, wäscht mit Äthylenchlorid von Raumtemperatur bis zum farblosen Ablauf und trocknet im Vakuum bei 50°C. Der erhaltene trockene Feststoff besteht aus dem Farbbasensulfat und Anilinsulfat. Zur Entfernung des letzteren rührt man ihn mit 500 Teilen Wasser von 95°C an, filtriert,

009845/1755

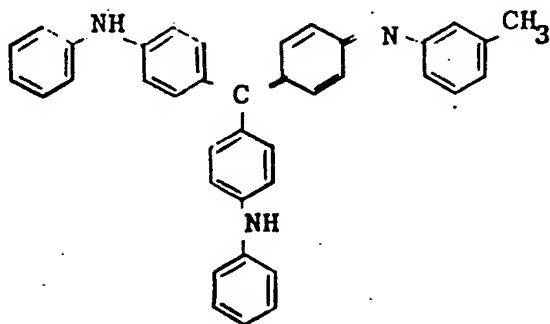
wäscht mit 95°C heißem Wasser neutral und trocknet im Umluftschrank bei 100° - 130°C.

Man erhält 85 - 89 Teile Sulfat obiger Farbbase, deren in  $H_2SO_4$  gemessene Extinktion die der eingesetzten Farbbase um 18 - 21 % übersteigt. Nach der Sulfonierung ist der Farbstoff besonders zur Herstellung reiner rotstichig-blauer Schönungs-farben für Druckereirüße geeignet.

Setzt man anstelle von Äthylenchlorid Petroläther (Siedebereich 90° - 120°C) oder Benzol ein, so erhält man einen Farbstoff ähnlicher Qualität.

#### Beispiel 9

Eine Lösung von 100 Teilen einer Farbbase der Formel



in 38 Teilen Anilin, wird mit 450 Teilen Chlorbenzol verdünnt (Lösung I). Als Fäll-Lösung (II) verwendet man 104 Teile 35%ige  $H_2SO_4$ .

Beide Lösungen werden mittels Dosierpumpen im Verhältnis 5,65 : 1 einem durch Warmwasser-Umlaufheizung auf 60° - 70°C thermostatisierten Rührmischer zugeführt, dessen Überlauf mit einer aus drei Rührgefäßen gebildeten Kaskade verbunden ist. Diese Kaskade ist ebenfalls durch Warmwasser-

heizung auf  $60^{\circ}$  -  $70^{\circ}\text{C}$  temperiert. Ihr Reaktionsvolumen ist so bemessen, daß das vom Mischer überlaufende Produkt in ihr eine Verweilzeit von 50 - 60 Minuten hat. Die im Mischer begonnene Bildung der Farbstoffsuspension ist nach Passieren der Dreierkaskade vollständig, was durch Ausführen der in Beispiel 7 näher erläuterten Tüpfelreaktion mit der aus dem letzten Kaskadengefäß ablaufenden Suspension laufend kontrolliert wird. Die frei überfließende Sulfatsuspension wird in eine Vorlage geleitet, aus der eine Drehkolbenpumpe soviel auf ein kontinuierliches Trommel-Druckdrehfilter fördert, wie ihr aus der Verweilkaskade zufließt. Auf dem Drehfilter wird ebenfalls kontinuierlich mit Chlorbenzol von Raumtemperatur bis zum farblosen Ablauf gewaschen, nachfolgend mit Stickstoff trockengeblasen und der vom Filter abfallende Preßkuchen in einem kontinuierlichen Anmaischer mit der jeweils 4-fachen Menge  $90^{\circ}\text{C}$  warmem Wasser (bezogen auf eingesetzte Farbbase) zu einer pumpfähigen Suspension angeteigt. Diese Suspension fließt in eine zweite Pumpvorlage, aus der eine weitere Drehkolbenpumpe die Farbstoffsuspension so in eine nachgeschaltete Destillierkaskade fördert, daß das Flüssigkeits-Niveau in der Pumpvorlage konstant bleibt. Das Reaktionsvolumen der Kaskade muß eine Verweilzeit der Suspension von 4 - 6 Stunden garantieren. Während dieser Zeit wird das dem Preßkuchen anhaftende Chlorbenzol durch Einblasen von Wasserdampf azeotrop abdestilliert. Die nach obiger Verweilzeit die Kaskade verlassende Suspension ist chlorbenzolfrei. Sie fließt in die Vorlage einer dritten Drehkolbenpumpe, welche sie niveaugeregelt auf ein weiteres kontinuierliches Trommel-Druckdrehfilter fördert, wo der Feststoff von dem Filtrat getrennt, mit Wasser von  $90^{\circ}\text{C}$  gewaschen und mit Niederdruckdampf trockengeblasen wird. Der das Filter verlassende kontinuierliche Produktstrom wird nach Homogenisierung in einem Pastenmischer einem kontinuierlich n Tellertrockner zugeführt, in dem er bei  $100^{\circ}$  -  $110^{\circ}\text{C}$  auf einer Restfeuchte von 0,2 % getrocknet wird. Man erhält 80 - 82

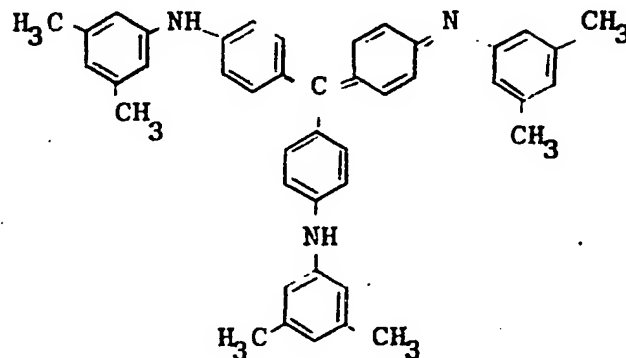
009845/1755

Teile an gereinigtem Farbstoffsulfat, dessen freie Base um 30 % farbstärker ist, als die Ausgangsbasis. Nach Monosulfierung eignet sich der Farbstoff ganz hervorragend zur Herstellung rotstichig-blauer Druckfarben, wie sie zur Schönung von Industrierußen besonders gefragt sind.

Ersetzt man das Chlorbenzol durch Toluol oder Trichloräthylen, verfährt sonst wie oben beschrieben, so kommt man zu einem Farbstoff mit vergleichbarer Reinheit.

#### Beispiel 10

100 Teile einer Farbbasis der Formel



gelöst in 120 Teilen sym.-m-Xylidin, werden mit 580 Teilen Nitrobenzol verdünnt. Man erwärmt auf 50°C und läßt dann in 45 Minuten 143 Teile 40%ige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zulaufen, rührt bei 50°C bis eine auf Filtrierpapier gebrachte Probe in saurer Atmosphäre (Konz. HCl) im Auslauf nicht mehr blau wird (30 - 35 Minuten), filtriert rasch ab und wäscht mit Nitrobenzol von 50°C, bis der Ablauf hell ist.

Der lösungsmittelfeuchte Filterkuchen wird mit der 10-fachen Menge, bezogen auf eingesetzte Farbbasis, 90°C warmem Wasser zu einer gleichmäßigen Suspension angerührt (1943 Teile).

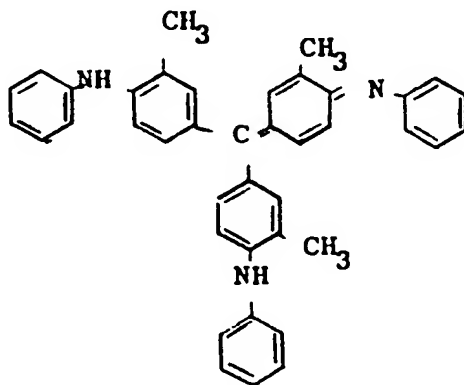
009845/1755

Von dieser Suspension wird n mittels Drehkolb npumpe stündlich 50 Teile ein r kontinuierlichen Destillationskaskade mit dem Gesamtinhalt von 300 Volument ilen zugeführt, so daß die mittlere Verweilzeit der Suspension in ihr 6 Stunden beträgt. In der Kaskade wird das dem Filterkuchen anhaftende Nitrobenzol mit direktem Wasserdampf abgetrieben. Am Kaskadenende tritt dann ein kontinuierlicher Strom lösungsmittelfreier Farbbasensulfat-Suspension aus, der mit Hilfe zweier hintereinandergeschalteten Dekanterzentrifugen mit Zwischenanmaischung filtriert und neutral gewaschen wird. Man trocknet im Umlaufschrank bei 120°C und erhält 84 - 85 Teile gereinigtes Farbbasensulfat, dessen freie Base in  $H_2SO_4$  eine um 22 - 23 % höhere Farbstärke als der Ausgangsfarbstoff hat und dessen durch Sulfierung in 92%iger  $H_2SO_4$  erhältliche Monosulfosäure sich ausgezeichnet zur Herstellung grünstichig-blauer Flushpasten und Pulverpräparationen eignet.

Wählt man anstelle von Nitrobenzol 1,2,4-Trichlorbenzol oder ein technisches Trichlorbenzol- bzw. Xylolgemisch, so erhält man einen qualitativ gleichwertigen Farbstoff.

#### Beispiel 11

100 Teile einer Farbbase der Formel



werden als 60%ige Anilinlösung mit 2000 Teilen Cyclohexan verdünnt (Lösung I). Zur Fällung verwendet man 138 Teile 35%ige  $H_2SO_4$  (Lösung II).

009845/1755



Beide Lösungen werden mit Hilfe von Dosierpumpen im Verhältnis 15 : 1, wie im Beispiel 9 beschrieben, kontinuierlich vermischt, wobei das Sulfat obiger Farbbase zusammen mit dem Anilinsulfat ausfällt. Die über die eine exakte Verweilzeit garantierende Kaskade geförderte Suspension wird nachfolgend auf einem lösungsmitteldicht gekapselten kontinuierlichen Trommelfilter filtriert, mit Cyclohexan gewaschen und mit Stickstoff trockengeblasen.

Der gesamte Filterkuchen wird in einem Rührgefäß mit 500 Teilen Wasser angerührt. Man heizt auf 70° - 80°C und destilliert das dem Produkt anhaftende Cyclohexan azeotrop ab, filtriert über eine Presse ab, wäscht mit 80°C warmem Wasser neutral und trocknet im Vakuum bei 60° - 80°C.

Man erhält 35 - 37 Teile Farbbasensulfat. Die in  $H_2SO_4$  gemessene Farbstärke seiner freien Base liegt um 20 - 22 % über der der Ausgangsware.

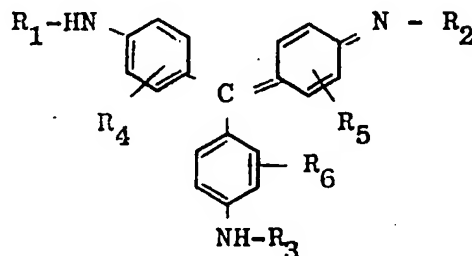
Die durch Sulfonierung mit 95%iger  $H_2SO_4$  herstellbare Monosulfosäure stellt ein besonders geeignetes Ausgangsprodukt für Firnis- und Pulverpräparationen rotstich-blauer Druckfarbstoffe dar.

BAD ORIGINAL

009845/1755

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 1) Verfahren zur Herstellung hochreiner Monosulfonsäuren von Triphenylmethanfarbstoffen der allgemeinen Formel:



worin  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  Wasserstoffatome sind oder Phenylreste, die noch durch ein oder zwei Halogenatome, Alkyl-, Alkoxy-, Cyano-, Carbonsäureester und/oder Carbamidgruppen substituiert sein können, bedeuten, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  eine Phenylgruppe oder substituierte Phenylgruppe ist, und  $R_4$ ,  $R_5$  und  $R_6$  Wasserstoffatome, Methyl- oder Äthylgruppen bedeuten, dadurch gekennzeichnet, daß man eine in üblicher Weise hergestellte Lösung der Farbbase der obigen Formel in einem primären aromatischen Amin der Benzolreihe

a) mit überschüssiger wäßriger Schwefelsäure behandelt, die erhaltene Suspension abfiltriert, den Filtrerrückstand nach dem Trocknen mit einem inerten, mit Wasser nicht-mischbaren, wenig polaren organischen Lösungsmittel behandelt oder den feuchten Filtrerrückstand unter gleichzeitigem azeotropen Abdestillieren des Wassers mit dem genannten organischen Lösungsmittel behandelt und das Farbbasensulfat isoliert  
oder

b) mit einem in rt n, mit Wasser nicht mischbaren, wenig polaren organischen Lösungsmittel verdünnt und anschließend mit der zur Überführung in Farbbasensulfat und Aminsulfat erforderlichen theoretischen Menge verdünnter Schwefelsäure behandelt, die erhaltene Suspension abfiltriert, den im wesentlichen aus Farbbasensulfat und Aminsulfat bestehenden Filterrückstand, gegebenenfalls nach dessen Trocknung zwecks Entfernen des anhaftenden organischen Lösungsmittels, mit Wasser behandelt, erforderlichenfalls bei gleichzeitigem azeotropen Abdestillieren des restlichen organischen Lösungsmittels, und das Farbbasensulfat isoliert,

worauf man das so gereinigte Farbbasensulfat in an sich bekannter Weise durch Behandeln mit Schwefelsäure in die Monosulfonsäure überführt.

2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Lösung der Farbbase in einem solchen aromatischen Amin verwendet, das dem bei der Herstellung der Farbbase angewandten primären aromatischen Amin entspricht.